

聚乙烯环形球晶的光散射研究

蔡 宝 连

吴 法 祥

(天津大学材料系, 天津 300072)

(南开大学物理系, 天津 300071)

提 要

用广角激光散射仪考察了带有同心圆消光环的聚乙烯球晶的光散射图形, 用有效偶极矩模型, 结合傅里叶变换及光栅衍射原理, 分析了散射图形的成因, 进一步探讨了晶片的扭曲现象, 理论分析与实验结果相一致.

关键词 广角激光散射, 聚乙烯, 有效偶极矩模型.

1 引 言

带有同心圆消光环的聚乙烯球晶的广角激光散射图形虽然已有报道^[1,2], 但对图形的成因缺乏深入解释, 特别是未能利用同一物理模型对小角和广角散射图形的成因作出统一的和直观的解释. 本文用有效偶极矩模型, 结合傅里叶变换和光栅衍射原理, 解释了广角散射图形的成因, 并用该模型同时解释了小角散射图形的成因.

2 实 验 部 分

样品: 英国 Phillips 公司产高密度聚乙烯 (HDPE);

仪器: 广角激光散射仪 (WALS); 以 2 mW He-Ne 激光器作光源, 散射角最大可调范围为 18° , 能对散射图形拍照和进行光强扫描记录.

结晶方式: 将少量样品置于盖玻片之间, 压制成试片 (厚度约为 $30 \mu\text{m}$), 放于硅油浴中, 将温度升至熔点以上, 撤去热源, 任其缓慢降温至室温.

3 结 果 与 讨 论

高密度聚乙烯熔体自较高的温度降温时, 极易生成带有同心圆消光环的球晶. 用广角激光散射仪观察可见, H_v 散射 (起偏方向竖直, 检偏方向水平) 除了呈现四叶瓣小角散射外, 在较大角度尚可呈现出在赤道和子午线上断开的四段对称圆弧 (如图 1(a) 所示), V_v 散射 (起偏和检偏方向均竖直) 除了呈现沿子午线排布的二叶瓣小角散射外, 在较大角度, 尚可呈现出在子午线上断开的两段对称圆弧 (如图 1(b) 所示). 它们都是小角和广角两种散射的综合显现.

用圆盘平面代表二维球晶 (如图 2 所示), 入射光垂直于盘面且沿 x 轴正向传播. z 为起

偏方向及 V_v 散射的检偏方向; y 为 H_v 散射检偏方向. 散射体元用 (r, α) 表示 (α 自 z 轴顺时针旋转为正值). θ 为散射角, μ 为方位角, R 为球晶半径. ω 为光轴与盘面的夹角 (设在球晶中心处 $\omega=0$).

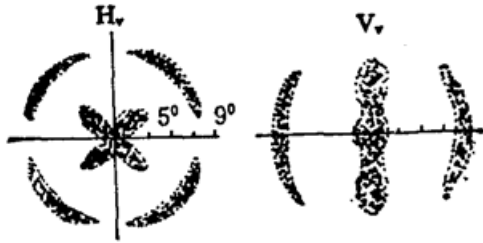


Fig. 1 Wide-angle light scattering patterns of PE spherulite

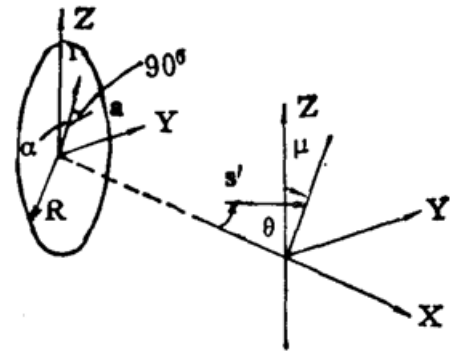


Fig. 2 Coordinate system to describe light scattering of PE spherulite

根据偏光显微镜的观测结果推断, 光轴与球晶半径垂直, 晶片沿半径进行正弦式扭曲, 光轴随晶片的扭曲绕半径呈等周期旋转排布. 光轴方向和垂直于光轴方向的单位矢量分别为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a} &= \sin \omega \mathbf{i} + \cos \alpha \cos \omega \mathbf{j} - \sin \alpha \cos \omega \mathbf{k}, \\ \mathbf{b} &= \frac{\sin \alpha \sin \omega \cos \omega \mathbf{i} + \sin \alpha \cos \alpha \cos^2 \omega \mathbf{j} + (1 - \sin^2 \alpha \cos^2 \omega) \mathbf{k}}{(1 - \sin^2 \alpha \cos^2 \omega)^{1/2}}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

诱导偶极矩分量分别为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{M}_1 &= \alpha_1 (\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{a}) \mathbf{a} = -\alpha_1 E_0 \sin \alpha \cos \omega (\sin \omega \mathbf{i} + \cos \alpha \cos \omega \mathbf{j} - \sin \alpha \cos \omega \mathbf{k}), \\ \mathbf{M}_2 &= \alpha_2 (\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{b}) \mathbf{b} = \alpha_2 E_0 [\sin \alpha \sin \omega \cos \omega \mathbf{i} + \sin \alpha \cos \alpha \cos^2 \omega \mathbf{j} + (1 - \sin^2 \alpha \cos^2 \omega) \mathbf{k}], \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中 α_1 和 α_2 分别为光轴方向和垂直于光轴方向的极化率. \mathbf{E}_0 为电场强度. 用 \mathbf{O} 表示通过检偏器后散射光的单位矢量, 当散射角处在本文讨论范围内, 可以看成 $\mathbf{O} \doteq \mathbf{j}$ (H_v 散射) 和 $\mathbf{O} \doteq \mathbf{k}$ (V_v 散射), 诱导偶极矩分量分别在检偏方向的投影为

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{O})_{H_v} &= -\alpha_1 E_0 \sin \alpha \cos \alpha \cos^2 \omega, & (\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{O})_{H_v} &= \alpha E_0 \sin \alpha \cos \alpha \cos^2 \omega, \\ (\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{O})_{V_v} &= \alpha_1 E_0 \sin^2 \alpha \cos^2 \omega, & (\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{O})_{V_v} &= \alpha_2 E_0 - \alpha_2 E_0 \sin^2 \alpha \cos^2 \omega. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

用 n 表示光轴绕半径旋转排布的周期, 则 $\omega = (2\pi n r / R)$, 有效偶极矩^[3]分别为

$$(\mathbf{M} \cdot \mathbf{O})_{H_v} = (\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{O})_{H_v} + (\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{O})_{H_v} = (E_0 / 2) (\alpha_2 - \alpha_1) \sin 2\alpha \cos^2 (2\pi n r / R), \quad (4)$$

$$(\mathbf{M} \cdot \mathbf{O})_{V_v} = (\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{O})_{V_v} + (\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{O})_{V_v} = \alpha_2 E_0 + (\alpha_1 - \alpha_2) E_0 \sin^2 \alpha \cos^2 (2\pi n r / R), \quad (5)$$

(4) 式为 H_v 散射时球晶的有效偶极矩分布函数. 若 $\alpha_1 > \alpha_2$, 为负球晶. (5) 式为 V_v 散射时负球晶的有效偶极分布函数; 若 $\alpha_2 > \alpha_1$, 为正球晶, (5) 式变为

$$(\mathbf{M} \cdot \mathbf{O})_{V_v} = \alpha_1 E_0 + (\alpha_2 - \alpha_1) E_0 \sin^2 (2\pi n r / R) + (\alpha_2 - \alpha_1) E_0 \cos^2 \alpha \cos^2 (2\pi n r / R). \quad (6)$$

(6) 式为 V_v 散射时正球晶的有效偶极矩分布函数.

散射图形的场强分布是有效偶极矩分布的傅里叶变换^[4]. 即

$$\mathbf{E} = c \int (\mathbf{M} \cdot \mathbf{O}) \cos [k(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})] d\mathbf{r}. \quad (7)$$

H_v 散射

$$E = c \int (E_0/2) (\alpha_2 - \alpha_1) \sin 2\alpha \cos^2(2\pi nr/R) \cos[k(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})] d\mathbf{r}. \quad (8)$$

负球晶 V_v 散射

$$E = c \int (\alpha_2 E_0) \cos[k(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})] d\mathbf{r} + c \int [(\alpha_1 - \alpha_2) E_0 \sin^2 \alpha \cos^2(2\pi nr/R)] \cos[k(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})] d\mathbf{r}. \quad (9)$$

正球晶 V_v 散射

$$E = c \int (\alpha_1 E_0) \cos[k(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})] d\mathbf{r} + c \int [(\alpha_2 - \alpha_1) E_0 \sin(2\pi nr/R)] \cos[k(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})] d\mathbf{r} + c \int [(\alpha_2 - \alpha_1) E_0 \cos^2 \alpha \cos^2(2\pi nr/R)] \cos[k(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})] d\mathbf{r}. \quad (10)$$

H_v 散射图形的取向方式决定于(8)式积分项中有效偶极矩分布,如图3所示.它随 α 角进行区域性变化,随半径 r 进行周期性变化.

(9)式第一项积分表示常数 $\alpha_2 E_0$ 的傅里叶变换,衍射图形为爱里斑,具有圆对称性,不影响散射图形的取向分布.负球晶 V_v 散射图形的取向方式只决定于(9)式第二个积分项中的有效偶极矩分布(如图4(a)所示),同样随 α 角进行区域性变化,随半径 r 进行周期性变化.(10)式第一项积分同样呈爱里斑衍射.(10)式第二项积分中的有效偶极矩分布与 α 角无关,也具有圆对称性,正球晶 V_v 散射图形的取向方式只决定于(10)式第三项积分中的有效偶极矩分布(如图4(b)所示),同样具有区域性变化和周期性变化的特征.

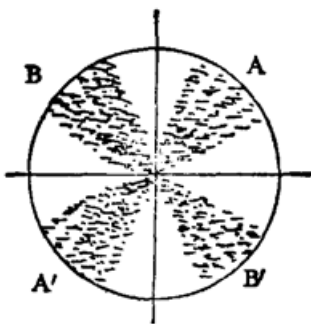


Fig. 3 Sketch map of distribution of effective dipole moment (H_v)

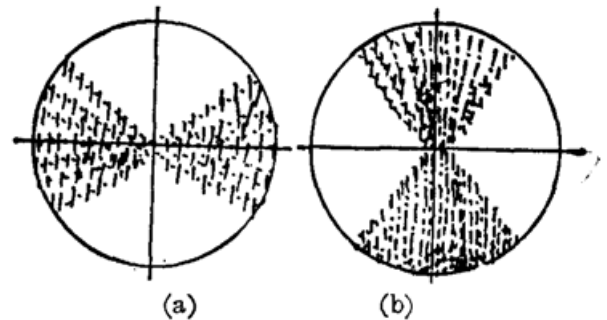


Fig. 4 Sketch map of regional and periodical changing distribution of effective dipole moment (V_v)
(a) negative spherulite, (b) positive spherulite

呈现周期性变化的有效偶极矩相当于圆形正弦光栅,光斑轨迹为圆环(如图5所示). (8)式中的有效偶极矩可以写成

$$(1/4) (\alpha_2 - \alpha_1) E_0 \sin 2\alpha + (1/4) (\alpha_2 - \alpha_1) E_0 \sin 2\alpha \cos[2\pi r / (R/2n)]$$

第二项相当于光栅常数为 $d = (R/2n)$ 的正弦光栅.但在 $\alpha = 0^\circ$ (z 轴)和 $\alpha = 90^\circ$ (y 轴)方向上透过率为零,圆环在子午线和赤道线上断开,在 $\alpha = \pm 45^\circ$ 方向具有最大透过率,在 y 轴和 z 轴与 $\pm 45^\circ$ 线之间具有相应透过率.所以在屏幕上显现的 H_v 散射为四段对称圆弧(如图6所示).

(9)式中的有效偶极矩可以写成

$$(1/2) (\alpha_1 - \alpha_2) E_0 \sin^2 \alpha + (1/2) (\alpha_1 - \alpha_2) E_0 \sin^2 \alpha \cos[2\pi r / (R/2n)],$$

第二项也相当于光栅常数为 $d = (R/2n)$ 的正弦光栅.在 $\alpha = 0^\circ$ (z 轴)方向上透过率为零,圆环在子午线上断开.所以在屏幕上显现的负球晶 V_v 散射为两段圆弧(如图7所示).

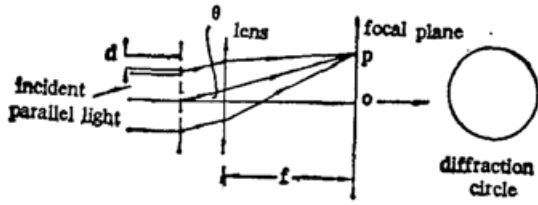


Fig. 5 Sketch map of diffraction by regarding PE spherulite as sinusoidal grating

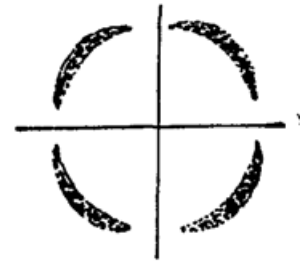


Fig. 6 Wide-angle diffraction pattern (H_v) of PE spherulite

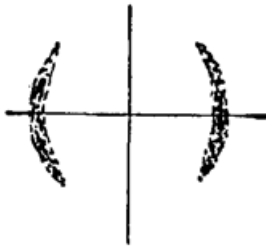


Fig. 7 Wide-angle diffraction pattern (V_v) of PE spherulite

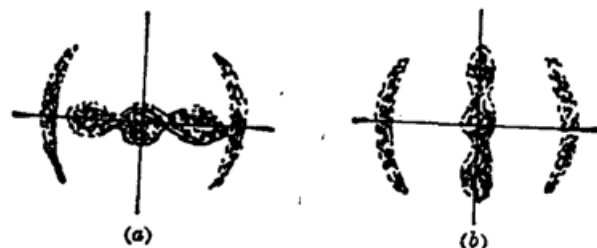


Fig. 8 Sketch map of scattering pattern (V_v) of spherulite
(a) positive spherulite (b) negative spherulite

(10)式中的有效偶极矩可以写成

$$(1/2)(\alpha_2 - \alpha_1)[(3/4) + (\cos 2\alpha/4)] - (1/2)(\alpha_2 - \alpha_1)E_0 \sin^2 \alpha \cos [2\pi r / (R/2n)],$$

第二项同样表明, 正球晶的 V_v 衍射图形为两段圆弧, 与图 7 相同. 正负球晶的 V_v 广角散射图形具有相同形状.

利用有效偶极矩模型同样可以解释小角散射图形的成因^[3]. 将小角和广角散射图形集中后, 即可得到完整的 H_v 和 V_v 广角散射图形, 如图 8 所示.

在聚乙烯球晶中, 沿分子链方向具有最大的极化率^[5], 分子链与半径垂直, $\alpha_1 > \alpha_2$ 为负球晶. 实验观测到的 V_v 广角散射图形与图 8(b) 相一致.

由于有效偶极矩周期性分布的变化周期是固定的 ($R/2n$), 所以 H_v 散射和 V_v 散射呈现的圆弧具有相同半径, 即具有相同的散射角. 利用圆弧最大光强对应的散射角, 可以计算出晶片的扭曲周期 ($l = 2d$).

参 考 文 献

- [1] Richard S. Stein, Marion B. Rhodes, Photographic Light Scattering by Polyethylene Films. *J. Appl. Phys.*, 1960, **31** (11): 1873~1884
- [2] S. B. Clough, R. S. Stein, Multiple-Order Light Scattering from Ringed Spherulites. *J. Polym. Sci.*, 1968 **A2** (6): 783~786
- [3] 蔡宝连, 张广礼, 吴法祥. PET 和 PBT 变态球晶的小角激光散射研究. *光学学报*, 1990, **10** (8): 690~695
- [4] André Guinier, Fournet Gérard., Christopher B. Walker, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1955: 29~31
- [5] Robert J. Samuels, Small-Angle Light Scattering from Optically Anisotropic Spheres and Disks Theory and Experimental Verification. *J. Polym. Sci.*, 1971, **A2** (9): 2165~2246

Light scattering of polyethylenes spherulites with concentric-circle

CAI BAOLIAN

(Department of Material and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

WU FAXIANG

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

(Received 31 January 1991; revised 2 December 1991)

Abstract

In this paper, the light scattering patterns of polyethylene spherulites with concentric-circle extinction are examined by wide-angle laser scattering instrument. Based on the model of effective dipole moment and by means of Fourier transform and diffraction grating principle, the causes of pattern formation are analysed and the twisted phenomena of lamellae are further discussed. The theoretical analysis is in agreement with the experimental result.

Key words Wide-angle laser scattering, polyethylene, model of effective dipole moment.

第四届全国高校光学学术与教育会议在北京召开

第四届全国高校光学学术与教学会议于1992年6月9日至12日在北京召开。会议由中国物理学会和中国光学学会主办，委托北京化工学院等单位筹办。出席会议的有特邀代表3人，正式代表61人，列席代表12人。来自全国五十余所高等院校。

中国物理学会副理事长、物理教学委员会主任委员、北京大学物理系赵凯华教授致开幕词，并就教学与科研、基础与前沿的关系问题作了精辟的论述。中国光学学会基础光学专业委员会副主任北京大学物理系王国文教授到会表示对大会的召开表示极大支持。

会议从80余所院校的116篇应征论文中，经由赵凯华、李长江教授等9人组成的论文集编审组的评审，选出94篇，汇编成《第四届中国高校光学学术与教学会议论文集》，由中国计量出版社正式出版。此论文集反映了最近两年来全国高校在光学科学研究与教学研究领域中所取得的最新成果。内容涉及基础光学，信息光学，激光物理，激光光谱，非线性光学，量子光学，光谱技术，技术光学，光学和光电子学材料，光学仪器和设备以及化学，生物学，医学，大气空间等学科中的光学问题，及与光学有关的其他物理问题和交叉学科等。

会议决定：在原有全国高校光学学术会议联络组的基础上，成立全国高校现代光学学术与教学组（简称现代光学组），挂靠中国光学学会基础光学委员会。现代光学组成员单位有：哈尔滨工业大学、复旦大学、西北大学、东北工学院、北京化工学院、北京师范大学、杭州大学、湖北大学、山东大学、四川大学等。会议推举北京化工学院李长江教授为首届常任组长，西北大学张纪岳教授为现任组长。同时决定第五届全国高校光学学术与教学会议将于1994年在西安召开。委托西北大学主办，陕西机械学院，西安交通大学协助筹办。

(刘丽敏)